

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-049369

(43)Date of publication of application : 21.02.2003

(51)Int.Cl. D06N 3/00
D04H 1/40
D06M 15/564

(21)Application number : 2001-235660 (71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 03.08.2001 (72)Inventor : ADACHI HIDEAKI
TANBA YOSHIHIRO

(54) LEATHER-LIKE SHEET HAVING HIGH AIR-PERMEABILITY AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a leather-like sheet having high air permeability and moderate softness and fullness and a suede-tone artificial leather and a grained artificial leather produced from the leather-like sheet while reducing the load on the environment.

SOLUTION: A leather-like sheet composed of a fiber-entangled nonwoven fabric and a polymer elastomer and having excellent air-permeability and fullness is produced by providing an aqueous resin dispersion having a solid concentration falling within a specific range and a viscosity falling within a specific range and produced by emulsifying and dispersing the components with a nonionic surfactant, impregnating a nonwoven fabric with the resin dispersion and drying the impregnated dispersion to apply the polymer elastomer at a nonwoven fabric to polymer elastomer weight ratio of 30/70 to 55/45. The suede-tone artificial leather is produced by the dyeing and buffing treatment of the leather-like sheet. The grained artificial leather can be produced by directly applying an aqueous resin dispersion containing dispersed pigment or dye to the leather-like sheet or laminating a film of the resin to the sheet or interposing a melt-blown nonwoven fabric between the film and the sheet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-49369

(P 2 0 0 3 - 4 9 3 6 9 A)

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード' (参考)
D06N 3/00		D06N 3/00	4F055
D04H 1/40		D04H 1/40	Z 4L033
D06M 15/564		D06M 15/564	4L047

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-235660 (P 2001-235660)	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成13年8月3日 (2001.8.3)	(72) 発明者	足立 秀昭 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72) 発明者	丹波 善博 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高透气性皮革様シートおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 通気性に優れ、適度な柔軟性と充実感に優れた皮革様シートとそれにより得られるスエード調人工皮革および銀付き調人工皮革を環境への負荷を減らして製造すること。

【解決手段】 繊維絡合不織布と高分子弾性体からなる皮革様シートを製造するに際し、特定範囲の固形分濃度と特定範囲の粘度にあるノニオン性界面活性剤により乳化分散された樹脂水性分散体を含浸し乾燥することにより高分子弾性体を付与し、該繊維絡合不織布と該高分子弾性体の重量比を30/70～55/45とすることにより通気性と充実感に優れた皮革様シートを提供することができる。また、これを染色・バフニング処理することによりスエード調人工皮革を製造することができ、また、これに顔料または染料を分散した樹脂水性分散体を直接付与またはフィルム化して張り合せるかまたはメルトブロー不織布を介在させることにより銀付き調人工皮革を製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】繊維絡合不織布と、その内部に高分子弾性体の固形分濃度35～60重量%かつ粘度200～1000mPa・sの水性分散体であって、ノニオン性界面活性剤により該高分子弾性体が乳化分散された樹脂水性分散体が含まれ、凝固されてなり、該繊維絡合不織布と該高分子弾性体の重量比が70/30～45/55であることを特徴とする皮革様シート。

【請求項2】柔軟性が、カンチレバー試験法(JIS L1096-6.19.1)で5.0～12.0cmの範囲であり、かつ通気性が、フラジール法(JIS L1096-6.27.1)で6.0(cm³/cm²/sec)以上であり、かつ見掛け密度が、0.25g/cm³～0.6g/cm³の範囲内にあり、さらに厚みが、0.3mm～3.0mmの範囲内にある請求項1に記載の皮革様シート。

【請求項3】繊維絡合不織布に、高分子弾性体の固形分濃度35～60重量%かつ粘度200～1000mPa・sの水性分散体であってノニオン性界面活性剤により該高分子弾性体が乳化分散された樹脂水性分散体を含浸し乾燥することによって、該繊維絡合不織布と該高分子弾性体の重量比を70/30～45/55とすることを特徴とする通気性と充実感に優れた皮革様シートの製造方法。

【請求項4】請求項3記載の皮革様シートの少なくとも片面をバフing処理する前または後に染色するスエード調人工皮革の製造方法。

【請求項5】請求項1記載の皮革様シートに顔料または染料を分散した樹脂水性分散体をグラビアロールで塗布・乾燥する銀付き調人工皮革の製造方法。

【請求項6】請求項1記載の皮革様シートにポリウレタン樹脂水性分散体から形成されたポリウレタンフィルムを水性接着剤を介して張り合せる銀付き調人工皮革の製造方法。

【請求項7】請求項1記載の皮革様シートの少なくとも片面にポリウレタンメルトブロー不織布から形成された多孔質ポリウレタンフィルムを張り合せる銀付き調人工皮革の製造方法。

【請求項8】請求項4～7のいずれかに記載の製造方法により得られる人工皮革。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、皮革様シートおよびその製造方法並びにスエード調人工皮革と銀付き調人工皮革およびそれらの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、極めて通気性に優れ、かつ充実感に優れた皮革様シートおよびその製造方法並びにスエード調人工皮革と銀付き調人工皮革およびそれらの製造方法に関するものであり、かつ環境への負荷の大きい有機溶剤を使用することなく製造可能であるという利点を有する。

【0002】

【従来の技術】現在、高級な人工皮革には、単繊維が0.1デシテックス以下、とりわけ高級な風合いを呈するものでは0.01デシテックス以下の繊維の極細繊維から形成される不織布成分とポリウレタンのジメチルホルムアミド(以下DMFと略することもある)溶液等を非溶剤溶液中でいわゆる湿式凝固して形成された多孔質状(スポンジ構造)のポリウレタンからなる基体層が使用されており、天然皮革並またはそれ以上の良好な風合いを呈するものが製造されている。しかしこのような極細繊維と多孔質ポリウレタンとからなる人工皮革は通気性が天然皮革よりも劣るという欠点を有しており、これを改良する数多くの試みがなされている。それらの方法は、湿式凝固法を使用して得られる皮革様シートへ針により穴を空けるなどの物理的な方法などもあるが、概ね表層(被覆層)部分または表層と基体層の間にある中間層であるポリウレタン多孔質層などを連通多孔質層にすることにより通気性を向上させるものが多く、繊維質表面に、発泡剤、添加剤、凝固調節剤等を添加して湿式凝固法又は乾式法により形成された通気性多孔質層を積層する方法などが多数提案されている。例えば、特開平2-307752号公報などではポリウレタン樹脂皮膜層にゼラチンを含ませ、これを溶出する方法なども提案されているし、特開昭59-137578号公報では水溶性無機塩が使用されている。

【0003】また、天然皮革調の外観を有し、さらに透気透湿性を有する皮革様シートの製造方法として、弾性重合体を含有する繊維質シートの表面を熱溶融する方法や、表面に繊維または弾性重合体の溶剤を付与して、該シートの表面を構成する繊維或いは弾性重合体を溶かして、表面を平滑化し銀面を形成する方法が提案されている(例えば、特公昭48-535号公報、特公昭48-536号公報、特公昭48-537号公報等)。また、繊維絡合体の表面に極細繊維立毛面を形成し、繊維の溶剤或いは膨潤剤を付与し熱プレスで繊維を接合して表面を平滑化し、さらにその表面に弾性重合体の被覆層を設ける皮革様シートの製造方法も知られている。しかしながら、従来から提案されている方法での通気性の改良では改善効果は認められるものの十分に満足できるものではなかった。この原因は、概ね基材層自体の構造が湿式凝固により形成されたポリウレタン多孔質状(スポンジ構造)からなるため、均一に充填された樹脂構造により、折り曲げたときのシワ感、充実感などの風合いの面では良好となる反面、基材の表面から裏面までに空気が通過するルートが少なく、いりくんでいるためではないかと考えられる。

【0004】また、基体層についても特開昭59-59735号公報には、繊維基材にポリウレタン溶液にカルボキシビニルポリマーを添加し、含浸・凝固して多孔質シートを形成する、特開平8-269875号公報に

は、ポリエチレン微粉末、特開平 8-269876 号公報には、塩化ビニル-エチレン共重合体、特開平 8-337975 号公報には、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリレート系樹脂、特開平 11-107174 号公報では、熱膨張性マイクロカプセルを使用するなどの提案がなされているが、これらの方法によっても本発明者が目標とする通気性を有する皮革様シートは得られない。また、不織布や少量の樹脂で不織布をバインダー処理した布帛上にポリウレタンなどの多孔質の被膜を形成することは通気性の点では良好であり、このような方法についても多くの提案がなされているが、このような布帛ないし布帛を少量バインダー処理した基材へ多孔質層を形成したシートでは充実感が劣り、本発明者が目標とする皮革様シートとは言えない。

【0005】また、上記のように極細繊維から形成される不織布と多孔質状（スポンジ構造）のポリウレタンからなる基体層を製造するには、環境に負荷の大きいトルエン、パークレン、ジメチルホルムアミドなどの有機溶剤や高濃度アルカリ水溶液を使用しなければならない。すなわち、極細繊維の形成のためには直接紡糸では糸切れが起こりやすくなるために細さに限界があるため、海島の断面構造を有する複合紡糸ないし混合紡糸方法が従来から用いられており、その海成分を除去することにより 0.001 デシテックス以下の極細繊維をも得ることができるが、海成分を除去するためには、例えば海成分がポリエチレンやポリスチレンなどの場合にはトルエンやパークレンなどの有機溶剤を使用する必要があり、アルカリ易溶性の変性ポリエチレンテレフタレートなどの場合には高濃度のアルカリ液を使用する必要がある。

【0006】このため、このような方式は除去される再利用しにくい海成分の発生、廃棄物量の増加といった点からも、エコロジーの観点から近年問題視されている。また、基体層のウレタンスポンジ構造の形成のためには、凝固調整剤などを添加したポリウレタン DMF 溶液を不織布に含浸した後、水中、または DMF 水溶液中などで湿式凝固し、乾燥しているが、このようなポリウレタンなどの接着成分、弾性体成分の付与においても脱有機溶剤プロセスの開発が望まれている。このため、ポリウレタンを有機溶剤溶液ではなく、水分散体（水性エマルジョン）の形で不織布へ付与することが行われているが、湿式凝固とは異なり、繊維を強く拘束して、いわゆる糊付けして固体化するために、得られる皮革様シートの風合いは硬く、かつ、その断面構造を観察すると、樹脂成分も繊維成分もない空隙が多かったり、乾燥時に樹脂が表面に移行する、マイグレーションと呼ばれる現象が発生するために充実感が無い風合いを呈したり、いわゆる安っぽい感じを与える大きいシワ（ボキ折れ）が発生したり、引裂強度などの物性が低下したりする。このような欠点を改善するために、水性エマルジョンを使用した場合でも、繊維を拘束しにくくするために、特公

昭 55-51076 号公報や特公昭 59-1823 号公報に見られるような感熱ゲル化タイプのポリウレタンエマルジョンを使用する方法や、特開 2000-290879 号公報に見られるスチームを使用した水性エマルジョンのゲル化による方法、特開 2000-160484 号公報に見られるマイクロウェーブ使用によるエマルジョンのゲル化による方法など、数多くの改良が提案されており、樹脂による繊維の拘束やマイグレーションを抑制することにより、上記した欠点の改善が認められてきている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このように、皮革様シートおよび人工皮革において、問題となっている有機溶剤や高濃度のアルカリ液などの環境への負荷の大きい薬剤を使用する問題点を解決し、高通気性と充実感に優れた皮革様シートおよび人工皮革とそれらの製造方法を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、通気性に優れ、かつ有機溶剤や高濃度のアルカリ液などの環境への負荷の大きい薬剤を使用することなく、優れた風合いを呈する皮革様シートおよびその製造方法を鋭意検討した結果、繊維絡合不織布と、その内部に高分子弾性体の固形分濃度 35~60 重量%かつ粘度 200~1000 mPa・s の水性分散体であって、ノニオン性界面活性剤により該高分子弾性体が乳化分散された樹脂水性分散体が含浸・凝固されてなり、該繊維絡合不織布と該高分子弾性体の重量比が 70/30~45/55 であることを特徴とする皮革様シートを得ることが可能となった。さらに、本発明は、皮革様シートを製造するに際し、繊維絡合不織布に、高分子弾性体の固形分濃度 35~60 重量%かつ粘度 200~1000 mPa・s の水性分散体であってノニオン性界面活性剤により該高分子弾性体が乳化分散された樹脂水性分散体を含浸し乾燥することによって、該繊維絡合不織布と該高分子弾性体の重量比を 70/30~45/55 とすることを特徴とする通気性と充実感に優れた皮革様シートの製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に用いる繊維絡合不織布は、適度の厚みと充実感を有し、かつ柔軟な風合いを有するものでよく、従来から皮革様シートの製造に使用されているカード法や水流絡合法で製造された不織布や編織物などの各種の繊維質基材を使用することができる。このような繊維質基材としては、例えば、通常の合成繊維、収縮性繊維、潜在自発伸長性収縮性繊維、中空繊維、多層張り合せ型潜在分割性繊維、中空多層張り合せ型潜在分割性繊維、花卉断面型潜在分割性繊維、中空花卉断面型潜在分割性繊維、中空極細繊維またはその束状繊維、特殊多孔質繊維、半合成繊維、天然繊維などを単独または併用して形成された絡合不織布を挙げることが

できる。但し、例えば0.5デシテックス以下の極細ないし中細繊維を形成する際に、海島型複合繊維の海成分を抽出するためにトルエンやパークレンといった有機溶剤や高濃度のアルカリ液を使用しないことが好ましい。従って、極細ないし中細繊維を形成する手段としては直接紡糸か、潜在分割性繊維を熱水や1%以下の低濃度のアルカリ液などで割繊したり、揉み処理や表面バフing処理などにより割繊処理を行うことが好ましい。繊維質基材の厚みは、得られるシートの用途などによって任意に選択でき、特に制限されるものではないが、その厚みは0.3~3.0mm程度であることが好ましく、0.4~2.5mm程度であることがより好ましい。繊維質基材の見掛密度は、柔軟な風合いを有するシートを得るために0.10~0.60g/cm³であることが好ましく、0.15~0.50g/cm³であることがより好ましい。見掛密度が0.60g/cm³より大きくなると、得られるシートが、ゴムの様な風合いとなる傾向がある。一方、見掛密度が0.10g/cm³より小さくなると、反発性および腰感が劣り、天然皮革のような風合いが損なわれる傾向がある。

【0010】また、上記の合成繊維を構成するポリマーとしては、6-ナイロン、66-ナイロンで代表される溶融紡糸可能なポリアミド類、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、カチオン可染型変性ポリエチレンテレフタレートをはじめとするポリエステル類、ポリプロピレンやポリエチレンで代表されるポリオレフィン類、アクリル系樹脂類、ビニルアルコール-エチレン共重合体類、ポリビニルアルコール系重合体類、ポリウレタン、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマーなどのエラストマー系樹脂類、ポリスチレン重合体類などから選ばれた少なくとも1種類のポリマーが挙げられる。

【0011】本発明に用いられる樹脂水性分散体により付与される弾性体は、従来から皮革様シートを製造する際に使用されている公知の高分子弾性体であればいずれでもよい。このような高分子弾性体としては、例えば、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミドエラストマーで代表されるポリアミド系樹脂、ポリエステルエラストマーで代表されるポリエステル系樹脂、弾性を有するポリスチレン系樹脂、弾性を有するポリオレフィン系樹脂などがあるが、この中でも得られる皮革様シートに優れた充実感および柔軟性などの風合いを与えることから、ポリウレタン系樹脂やアクリル系樹脂が好適に使用される。付与方法としては、樹脂水性分散体を用いて弾性体を付与する公知の方法であればいずれも使用可能であり、一般的にはウレタン系ないしはアクリル系の水性分散液を繊維絡合不織布へ含浸して熱風、スチーム、マイクロ波、熱水浴などのいずれかの方法により樹脂の固化またはゲル化および乾燥を行うエマルジョン法

を好適例として挙げることができる。この場合もポリウレタン系分散液、アクリル系分散液の様に水のみで分散された水性分散液を使用することが、環境への負荷が少ない皮革様シートの製造方法となる。また、これらの分散液が感熱ゲル化性を有している場合、分散液粒子のマイグレーションを引き起こさず感熱ゲル化させ均一に付与することができる。分散液は、乳化する界面活性剤としてHLBの低いノニオン性界面活性剤で乳化したり、いわゆるマイグレーション防止剤と称する物質を感熱ゲル化剤として分散液に添加することにより感熱ゲル化性が得られる。添加する感熱ゲル化剤としては、例えば、塩化カルシウムなどの無機塩類とポリエチレングリコール型ノニオン性界面活性剤、ポリビニルメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、シリコンポリエーテル共重合体、ポリシロキサン等を挙げることができる。これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

【0012】本発明に使用する樹脂水性分散体には、必要に応じて、更に公知の添加物、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、浸透剤などの界面活性剤、増粘剤、防霉剤、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースなどの水溶性高分子化合物、染料、顔料、充填剤、凝固調節剤、撥水剤や柔軟剤などに使用されているシリコン系あるいはフッ素系化合物などを配合することができる。

【0013】本発明においては、使用する樹脂水性分散体の固形分濃度と配合液の濃度および粘度が重要である。すなわち含浸する高分子弾性体の固形分濃度は、35~60重量%であり、さらに必要に応じて添加剤を加えた後の配合液粘度は、200~1000mPa・sである必要がある。固形分濃度が35重量%未満では薬液の粘度が高くても繊維にバインドする樹脂の方が多くなる傾向を示し、空隙が多くなって充実感の優れた皮革様シートにはならない。また60重量%より大きくなると樹脂水性分散体の流動性が非常に悪くなり、均一に速やかに含浸することが困難となったり、含浸浴槽の液の表面が乾燥して膜を作ったりするなど製造工程上の問題を生じる傾向にあり、かつ60重量%より高濃度の樹脂水性分散体を製造こと自体も困難である。また、配合液の粘度が従来の分散液含浸に多く使用されてきた200mPa・s未満では本発明が目的とする充実感と柔軟性を有する皮革様シートは得られない。すなわち200mPa・s未満であると乾燥時に表面からの水分の蒸発に伴う樹脂のマイグレーションを生じて表面に樹脂が多く分布して表面部分は硬く、中層部分には樹脂が少なくなる傾向があり、結果として充実感がなく、表面に大きい安っぽいシワ（ボキシワ）を発生させるため好ましくない。また、1000mPa・sを超えると流動性が非常に悪くなり、均一に速やかに含浸することが困難となり好ましくない。尚、ここでいう配合液の粘度とは、単一

円筒型回転粘度計により測定した樹脂水性分散体配合液の粘度をいう。また、この配合液の粘度は、公知の増粘剤等の添加物により適度な濃度へ調節することができるが、例えば、ポリウレタン樹脂水性分散体において固形分濃度が40～55重量%程度で、粘度を変化させる目的での添加剤を使用せずに、上記の粘度範囲となる配合液を使用することがより好ましい。

【0014】本発明に使用する樹脂水性分散体は、ノニオン性界面活性剤により乳化されているものが必須である。界面活性剤を使用しないで製造されるいわゆるアイオノマー型、自己乳化型の樹脂水性分散体は粒子の表面にカルボキシル基、スルホン基やその中和塩などの極性基を有していたり、さらに併用する形でポリエチレングリコールなどの親水性のよいユニットをその分子中に含んでいたりするが、このような樹脂水性分散体を使用すると得られるシートの通気性は良好であるが、その風合いは硬くなってしまふ。同様にアニオン性界面活性剤やカチオン性界面活性剤を乳化剤として使用した樹脂水性分散体を用いると、得られるシートは通気性は良好であっても、硬い風合いのものとなる。本発明者らは、種々の樹脂水性分散体を比較検討したがノニオン性界面活性剤により乳化した樹脂水性分散体を本発明の濃度と粘度の範囲で含浸し、かつ繊維と樹脂付着量を制御することで、得られた皮革様シートのみが通気性に優れ、かつ充実感と柔軟性を両立し得ることを見出した。この理由は定かではないが、イオン性を有する物質が凝固する際に、繊維絡合不織布に対して強い親和性を示し、強く膠着するために硬い風合いを与えるためではないかと推測している。ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドが好適に用いられ、添加量は、樹脂水性分散体の固形分に対し0.05～10重量%程度が好ましい。

【0015】上記の要領で調製した分散液を繊維絡合不織布へ含浸させ、プレスロールなどで絞るか、またはドクターナイフ等によって適量含浸量とした後、直接50～150℃の乾燥機中で乾燥するか、70～100℃の温水浴中で凝固させるか、スチームを浴びせかけて凝固するか、マイクロウェーブによって凝固するか、スチーム雰囲気下において必要に応じて凝固した後に、乾燥機中で乾燥させるなどの方法によって基体層を得ることができる。得られる皮革様シートの繊維絡合不織布と含浸凝固された高分子弾性体の重量比率範囲を確保し、良好な風合いを有するために好ましい含浸分散液の付与量としては、ウェットで200g/m²～1000g/m²であり、より好ましくは、300g/m²～600g

/m²である。

【0016】本発明において、さらに樹脂水性分散体を含浸、乾燥して得られるシートに付与される弾性体の量が重要である。従来のポリウレタンやアクリルといった樹脂水性分散体は繊維を接着するバインダーとしての意味合いが強いものであるため、一般には繊維絡合不織布と高分子弾性体の重量比は2/98～20/80程度である。一方、ポリウレタン樹脂のDMF溶液を含浸し、凝固し、脱洗、乾燥を経て得られる高級な風合いを持つ人工皮革の繊維絡合不織布と高分子弾性体の重量比は20/80～50/50程度である。但し、従来のようなバインダーとしてのみの機能のために樹脂水性分散体により高分子弾性体を含浸、乾燥して得られるシートは柔軟であるが、後者の湿式凝固系により得られる人工皮革に比べて充実感は非常に劣り、樹脂の付着量が少ない部分では大きいシワ（ボキシワ）が発生したりするなど布帛ライクな風合いが顕著に発生し、高級な風合いを持つ皮革代替物とは言えない。従って本発明の主旨から高分子弾性体はバインダーとしての機能だけではなく、充実感を向上させる機能を与えるために従来の使用量よりも多くして繊維絡合不織布の繊維間の隙間に充填する必要がある。このために繊維絡合不織布と高分子弾性体の重量比は30/70～55/45である必要があり、35/65～50/50であることがより好ましい。高分子弾性体の比率が30%未満であると上記の理由から充実感の優れた皮革様シートは得られないし、55%を超えると得られる皮革様シートは硬くなり風合いが悪くなる。また、前述のように水性分散体により樹脂を付与すると、湿式凝固タイプよりも硬くなる傾向は否めないため、含浸・乾燥後に別途に80～150℃の熱水中で10分～90分間リラックス処理をしたり、揉み処理を行うことが好ましい。さらに、潜在分割性繊維からなる繊維絡合不織布の場合には、上記方法によって割繊処理を行うことで極細繊維化し、より柔軟な皮革様シートが得られる。このようにして得られる皮革様シートの柔軟性はカンチレバー試験法（JIS L1096-6.1 9.1）で5.0～12.0cmの範囲である。

【0017】このようにして得られる充実感に優れた皮革様シートの通気性は、フラジール法（JIS L1096-6.27.1）で6.0cm³/cm²/sec以上であり、湿式凝固タイプの同等の充実感を呈する皮革様シートの約5倍以上の通気量を示すものとなる。また、皮革様シートの見掛密度は、0.25g/m³～0.60g/m³の範囲が好ましい。見掛密度が、0.25g/m³未満の場合には、通気性はより良好であるが充実感に欠ける風合いとなり、0.60g/m³を越える場合には風合いが硬くなる傾向がある。また、皮革様シートの厚みは0.3mm～3.0mmの範囲が好ましい。厚みが0.3mm未満の場合には、通気性はより良好であるが充実感に欠け、使用される用途の要求物性

を満足できない場合があり、3.0mmを超える場合には、風合いが硬くなる傾向がある。

【0018】本発明において、スエード調の人工皮革を製造する場合は、公知の技術で繊維成分および樹脂成分から染料を適宜選択して皮革様シートを、染色前および/または染色後に少なくとも片面にエメリーペーパーなど公知の技術でバフing処理して製造することができる。スエード調人工皮革を製造する場合は、毛羽が細かいものが良好なタッチ、外観、ライティング効果などを与えるため通常繊維よりは多層張り合せ型や中空花弁型で代表される分割割繊性繊維、海島構造型で代表される極細繊維など分割、極細化後の繊維度が0.5デシテックス以下の繊維を使用することが好ましい。

【0019】本発明において、銀付き調の人工皮革を製造する場合は、通気性を損ないにくいことから直接グラビアロールなどで、できれば顔料配合のポリウレタン系、アクリル系などの水系樹脂分散体を塗布・乾燥をし、塗布樹脂厚さとしては5~200 μ mが好ましく、より好ましくは、10~100 μ mになるように繰り返して銀付き調に加工するか、顔料または染料を分散したポリウレタン樹脂水性分散体から形成されたポリウレタンフィルムを必要に応じて顔料または染料を含有した水性接着剤を介して銀付き層を形成するか、ポリウレタンメルトブロー不織布などから形成された多孔質ポリウレタンフィルムを少なくとも片面に張り合せ、グラビアロールなどで顔料配合のポリウレタン系、アクリル系などの水系樹脂分散体を塗布・乾燥を繰り返して、必要に応じて所望の絞模様を付与し、銀付き調人工皮革とすることができる。

【0020】多孔質ポリウレタンフィルムなどで製造される被覆層を介在して銀面層を形成する場合は、折れシワや表面タッチが天然皮革並に良好となり、かつ通気性を損ないにくいため好適に使用できる。このような被覆層は、空気が通過できる連続した空隙を有する、例えば離型紙上に必要に応じて顔料、染料、酸化防止剤等の各種添加剤を添加した表皮層用ポリウレタンエマルジョンを塗布・乾燥することによって、塗布樹脂厚さとして好ましくは5~200 μ m、より好ましくは、10~100 μ mになるようにフィルム化し、水性の接着剤を介して基体層と張り合せるものや、ポリウレタン不織布を加熱加圧することによりフィルム化したものがあり、なかでもポリウレタン不織布から構成された銀付き調人工皮革は、表面の折れシワなどに代表される面感をいわゆるマイクロファイバー繊維と湿式凝固ポリウレタンスポンジから形成される最も高級な人工皮革の風合いに近似させることができるとともに、基体のもつ通気性をあまり損なわない。このようなポリウレタン繊維を主体とした繊維の集合体によって構成された被覆層の製造方法としてはポリウレタンを熔融状態からメルトブロー方式でつくられた不織布を用いる方法が挙げられる。この方法に

において用いられる不織布の厚みは、30~500 μ m、特に100~400 μ mが好ましく、繊維直径としては2~20 μ m、特に4~10 μ mの範囲が好ましい。この加熱溶融接着させる方法としては、エンボスによる加熱プレスによって該ポリウレタン繊維の軟化点から20~80℃高い温度でかつ圧力0.5~7.0kg/cm²で積層一体化することが好ましい。

【0021】上記のごとく、積層一体化のための張り合せは加熱により行うが、この張り合せ処理は直接でもよいが、水性の接着剤を介していてもよい。この場合に使用される水性の接着剤としては、公知の接着能力を有する樹脂であればいずれでもよく、例えば、ポリウレタン系水性樹脂分散体、アクリル系水性樹脂分散体、ポリ酢酸ビニル系水性樹脂分散体、ポリビニルアルコール系水性樹脂分散体、エチレン-酢酸ビニル系水性樹脂分散体、エチレン-ビニルアルコール系水性樹脂分散体などを挙げることができる。

【0022】本発明方法により得られる皮革様シートおよびスエード調人工皮革および銀付き調人工皮革は、通気性に極めて優れ、かつ、環境への負荷を減らして製造することができ、かつ適度な柔軟性と充実感に優れた皮革様シートであり、靴、靴内張り材料、衣料、一般靴などの靴材、クッション材、自動車内装材、壁材、カーペット、スポーツシューズ、紳士靴などに好適に使用することができる。

【0023】

【実施例】以下に実施例によって本発明方法を具体的に説明するが、本発明はそれによって何ら限定されるものではない。また、実施例中の%は断りのない限り、重量に関するものである。また、実施例および比較例において樹脂水性分散体の粘度、通気性、柔軟性は以下の方法により評価した。

【0024】〔粘度測定〕芝浦システム(株)製単一円筒型回転粘度計ビスメトロンVG-A1にて樹脂水性分散体配合液の粘度を測定した。

【0025】〔通気性の測定〕通気性は、フラジール法(JIS L1096-6.27.1)に基いて、フラジール形試験機を用い円筒の一端に得られたシートから採取した試験片を取り付け、加減抵抗器によって傾斜形気圧計が水柱1.27cmの圧力を示すように吸い込み、吸い込みファンを調整して、垂直形気圧計の示す圧力と空気孔の種類から計算した空気量(cm³/cm²/sec)を計算し、5回測定の平均値を求めた。

【0026】〔柔軟性の測定〕柔軟性はカンチレバー試験法(JIS L1096-6.19.1)に基いて得られたシートからタテ方向とヨコ方向へそれぞれ2×15cmの試験片を5枚作成し45℃の斜面を有する水平台へ置き、試験片を滑らせて試験片の一端の中央点が斜面と接したときのスケールを読み、5枚の平均値を求めた。

【0027】[皮革様シートの製造]

実施例1

ポリエチレンテレフタレートとナイロン6の重量比2/1で形成された繊維3.3デシテックスの11分割多層張り合せ型繊維を51mmにカットして得たステーブル繊維を用いカード処理してクロスラップ法で積層ウエブとし、ニードルパンチ法で繊維絡合し熱処理して厚み1.30mm、目付300g/m²、見掛密度0.20g/cm³の繊維絡合不織布を製造した。以下この不織布を不織布1とする。この不織布1へノニオン性界面活性剤分散タイプ樹脂水性分散体である水性ポリウレタンエマルジョン、ボンディック1310NSA(大日本インキ化学工業(株)製、固形分濃度50%:粘度250mPa・s)を不織布重量と乾燥後の樹脂重量の重量比が55/45となるように目付300g/m²の不織布に対して、ウェットで配合液の付着量が490g/m²となるように含浸とマングル絞りをそれぞれ2回繰り返して付与した後、145℃熱風乾燥機中で乾燥し、熱プレスした。これを樹脂含浸不織布1とする。樹脂含浸不織布1をサーキュラー染色機にて120℃の熱水中で40分間リラックス処理をして厚み1.32mm、見掛密度0.40g/cm³の皮革様シートを得た。得られた皮革様シートの風合いは、充実感と柔軟性が両立された良好な風合いを呈しており、柔軟性は6.0(cm)、通気性は12.0(cm³/cm²/sec)となり、従来のポリウレタンDMF溶液を使用した湿式凝固法で製造する皮革様シートに比較して通気性が著しく向上していた。以下、この皮革様シートを皮革様シート1とする。

【0028】[銀付き調人工皮革の製造] 皮革様シート1に150メッシュグラビアロールにてポリウレタンエマルジョン(大日精化工業(株)製レザミン、W-2030)100重量部ヘチタン系白顔料の水性樹脂分散体(大日精化工業(株)製セイカセブンDW01-409ブルーグレー)5重量部を加えた配合液を5段塗布/熱風乾燥し、固型分塗布量で50g/m²塗布し、さらに130℃で2分間乾燥後、145℃のエンボスロールにてプレス圧2.5kg/cm²でエンボス処理を行い、銀付き調人工皮革を得た。得られた銀付き調人工皮革の風合いは、充実感と柔軟性が両立された良好な風合いを呈しており、柔軟性は7.0(cm)、通気性は9.0(cm³/cm²/sec)となり通気性の優れた人工皮革であった。

【0029】[スエード調人工皮革の製造] 樹脂含浸不織布1をサーキュラー染色機130℃中で分散染料Resolin Blue 2BRSの2%owfの濃度で染色するとともにリラックス処理をし、乾燥後にエメリーバフ機で表面を立毛させてスエード調人工皮革を得た。得られたスエード調人工皮革の風合いは、充実感と柔軟性が両立された良好な風合いを呈しており、柔軟性は5.8(cm)、

通気性は14.5(cm³/cm²/sec)となり通気性の優れた人工皮革であった。

【0030】比較例1

不織布1へ5%ポリビニルアルコール水溶液を不織布重量の100%を付与して乾燥して得た不織布へ湿式凝固系ポリテトラメチレングリコール(分子量1000)と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとエチレングリコールを1:4:3のモル比でDMFの溶液重合して得られた17.5%ポリウレタンDMF溶液を含浸し、30%DMF水溶液中で湿式凝固し、さらに熱水浴中で脱洗して乾燥し、厚み1.32mm、見掛密度0.36g/cm³の皮革様シートを得た。得られた皮革様シートの風合いは、充実感と柔軟性が両立された良好な風合いを呈していたが、柔軟性は6.2(cm)、通気性は2.0(cm³/cm²/sec)となり、実施例1の皮革様シートに比較して通気性が著しく劣っていた。

【0031】比較例2

不織布1へノニオン界面活性剤分散タイプ樹脂水性分散体(大日本インキ化学工業(株)製水性ポリウレタンエマルジョン、ボンディック1310NSA)を実施例1で使用した濃度よりも水で薄めて固形分濃度32%:粘度50mPa・sとし、乾燥後の不織布重量と樹脂重量の重量比率は、実施例1と同様に55/45となるようにウェットで配合液の付着量が760g/m²となるように含浸とマングル絞りを2回繰り返して付与した後、145℃熱風乾燥機中で乾燥し、熱プレスした。この樹脂含浸不織布をサーキュラー染色機にて120℃の熱水中で40分間リラックス処理をして、厚み1.31mm、見掛密度0.39g/cm³の皮革様シートを得た。得られた皮革様シートの風合いは、実施例1と比較して表面が硬く、内部の充実感に劣る風合いを呈した。柔軟性は9.0(cm)、通気性は8.0(cm³/cm²/sec)であった。

【0032】比較例3

不織布1へノニオン界面活性剤分散タイプ樹脂水性分散体(大日本インキ化学工業(株)製水性ポリウレタンエマルジョン、ボンディック1310NSA)を実施例1で使用した濃度よりも水で薄めて、増粘剤(大日精化工業(株)製レザミンD-85)をエマルジョン100g当たり0.5g添加して固形分濃度32%:粘度280mPa・sとし、乾燥後の不織布重量と樹脂重量の重量比率は実施例1と同様に55/45となるようにウェットで配合液の付着量が770g/m²となるように含浸とマングル絞りを2回繰り返して付与した後、145℃熱風乾燥機中で乾燥し、熱プレスした。この樹脂含浸不織布をサーキュラー染色機にて120℃の熱水中で40分間リラックス処理をして厚み1.30mm、見掛密度0.39g/cm³の皮革様シートを得た。得られた皮革様シートの風合いは、表面がやや硬く比較例1と比較

して柔軟であるが実施例 1 と比較して内部の充実感に劣る風合いを呈した。柔軟性は 8.0 (cm)、通気性は 10.0 ($\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$) であった。

【0033】比較例 4

不織布 1 ヘノニオン界面活性剤分散タイプ樹脂水性分散体 (大日本インキ化学工業 (株) 製水性ポリウレタンエマルジョン、ボンディック 1310NSA (固形分濃度 50%)) を実施例 1 で使用した粘度よりも増粘剤 (大日精化工業 (株) 製レザミン D-85) をエマルジョン 100g 当たり 2.0g 添加して粘度を高めて固形分濃度 49.5% : 粘度 1150 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ とし、乾燥後の不織布重量と樹脂重量の重量比率は実施例 1 と同様に 55/45 となるようにウェットで配合液の付着量が 77.0 g/m^2 となるように含浸とマングル絞りを 2 回繰り返して付与したが、液の粘性が強いため含浸処理においてマングルロールの両端へと液が逃げる現象などが起こり取り扱いは困難であり、付着もムラになっていることが分かった。この後 145℃ 熱風乾燥機中で乾燥し、熱プレスした。この樹脂含浸不織布をサーキュラー染色機にて 120℃ の熱水中で 40 分間リラックス処理をして厚み 1.32mm、見掛密度 0.40 g/cm^3 の皮革様シートを得た。得られた皮革様シートの風合いは、表面が硬い部分とそうでない部分とが明らかに存在する不均一なものとなった。柔軟性は 9.0 (cm)、通気性は 12.5 ($\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$) であった。

【0034】実施例 2

70℃ の温水中での収縮率が 25% のポリエチレンテレフタレートステープル繊維 (繊維度 2.2 デシテックス、長さ 51mm) からカードとクロスラッパを用いて目付 220 g/m^2 のウェブを作成し、ニードルパンチ法で繊維絡合し、その後 70℃ の温水中に 2 分間浸漬して元の面積の 56% に収縮させ、シリンドーベルト加圧機を用い 155℃ で加圧処理し、目付け 280 g/m^2 、厚さ 1.20mm、見掛密度 0.23 g/cm^3 の不織布を得た。以下この不織布を不織布 2 とする。この不織布 2 にノニオン性界面活性剤分散タイプ樹脂水性分散体 (大日精化工業 (株) 製水性ポリウレタンエマルジョンレザミン W-1800 (固形分濃度 45% : 粘度 400 $\text{mPa}\cdot\text{s}$)) を乾燥後の不織布重量と樹脂重量の重量比率が 65/35 となるようにウェットで配合液の付着量が 430 g/m^2 となるように含浸とマングル絞りを 2 回繰り返して付与した後、145℃ 熱風乾燥機中で乾燥し、熱プレスした。これを樹脂含浸不織布 2 とする。樹脂含浸不織布 2 をサーキュラー染色機にて 120℃ の熱水中で 40 分間リラックス処理をして厚み 1.22mm、見掛密度 0.34 g/cm^3 の皮革様シートを得た。得られた皮革様シートの風合いは、充実感と柔軟性が両立された良好な風合いを呈しており、柔軟性は 5.5 (cm)、通気性は 16.0 ($\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$) となり、通気性が優れていた。以下、この皮革様シ

ートを皮革様シート 2 とする。

【0035】〔銀付き調人工皮革の製造〕平均分子量 1150 のポリ 3-メチルー 1,5-ベンチルアジペートグリコールと 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび 1,4-ブタンジオールを 1:4:3 のモル比 (イソシアネート基にもとづく理論窒素量 4.63%) で仕込みスクリー式混練型重合機を用い熔融重合法でポリウレタンを重合し、熔融状態のままメルトブロー法で、温度 260℃ に加熱したダイオリフィスの両側にあるスロットから温度 260℃ に加熱した高速空気流で繊維状熔融ポリウレタンを微細繊維状に搬送し、2m/分で移動する金網上に捕集距離 40cm の位置で捕集した。捕集したウェブは微細繊維のランダムウェブであり、平均目付 74 g/m^2 、平均厚み 300 μm 、見掛密度 0.25 g/cm^3 のポリウレタン繊維からなる不織布を得た。

【0036】このポリウレタンメルトブロー不織布をエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂水性分散体 (固形分 25%) を 80 g/m^2 ドクターナイフによって塗布した皮革様シート 2 と張り合せて、170℃ に昇温したエンボスロールでプレス圧 4 kg/cm^2 の圧力にて熔融接着を行い、さらに 100℃ の熱ロールへ 30 秒間接触させた後に乾燥して皮革様シートを得た。被覆層の厚みは 50 μm であった。この皮革様シートは、充実感があり、かつ、いらつき感のない細かいシワを発生する良好な表面の風合いと高級な外観を有していた。さらにこの皮革様シートに 150 メッシュグラビアロールにてポリウレタンエマルジョン (大日精化工業 (株) 製レザミン W-2030) 100 重量部ヘチタン系白顔料の水性樹脂分散体 (大日精化工業 (株) 製セイカセブン DW01-409 ブルーグレー) 5 重量部を加えた配合液を 5 段塗布/熱風乾燥し、さらに 130℃ で 2 分間乾燥後、ロール温度 145℃ の毛紋模様のエンボスロールによりプレス圧 2.5 kg/cm^2 でエンボス処理を行い、皮革様シートを得た。こうして得られた皮革様シートは銀面層と基体層との間で一体感のある風合いを有し、柔軟性は 7.5 (cm)、通気性は 10.0 ($\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$) であった。得られた皮革様シートは、通気性が優れ、天然皮革ライクな折れシワを呈し、高級な外観を有するものであった。

【0037】実施例 3

離型紙上に表皮層ポリウレタンエマルジョン (大日精化工業 (株) 製レザミン W-2030) 100 重量部ヘチタン系白顔料の水性樹脂分散体 (大日精化工業 (株) 製セイカセブン DW01-409 ブルーグレー) 10 重量部と増粘剤 (大日精化工業 (株) D-87) 0.5 重量部を加えた配合液を 80 g/m^2 塗布して乾燥し、さらにこの上に、接着層ポリウレタンエマルジョン (大日精化工業 (株) 製レザミン W-1007) 100 重量部ヘチタン系白顔料の水性樹脂分散体 (大日精化工業 (株)

製セイカセブンDW01-409ブルーグレー) 5重量部と水分散タイプイソシアネート架橋剤8重量部を加えた液を200g/m²塗布して乾燥し、厚み60μm、見掛密度0.43g/cm³のポリウレタンフィルムを準備した。

【0038】このポリウレタンフィルムを速やかに皮革様シート2と100℃の熱プレスロールで張り合せた後に乾燥して皮革様シートを得た。柔軟性は7.8(cm)、通気性は6.8(cm³/cm²/sec)であった。得られた皮革様シートは、通気性が優れ、天然皮革ライクな折れシワを呈し、高級な外観を有するものであった。

【0039】比較例5

不織布2に対してノニオン性界面活性剤分散タイプ樹脂水性分散体(大日精化工業(株)製水性ポリウレタンエマルジョンレザミンW-1800(固形分濃度45%:粘度400mPa・s))を乾燥後の不織布重量と樹脂重量の重量比率が72/28となるようにウェットで配合液の付着量が310g/m²となるように含浸とマングル絞りを2回繰り返して付与した後、145℃熱風乾燥機中で乾燥し、熱プレスし、サーキュラー染色機にて120℃の熱水中で40分間リラックス処理をして、厚み1.30mm、見掛密度0.29g/cm³の皮革様シートを得た。得られた皮革様シートの風合いは、柔軟性は優れていたが、充実感が実施例2で得られた皮革様シートと比較して明らかに不足するものであった。柔軟性は4.5(cm)、通気性は17.0(cm³/cm²/sec)であった。

【0040】比較例6

不織布2に対してノニオン界面活性剤分散タイプ樹脂水性分散体(大日精化工業(株)製水性ポリウレタンエマルジョンレザミンW-1800(固形分濃度45%:粘度400mPa・s))を乾燥後の不織布重量と樹脂重量の重量比率が40/60となるようにウェットで配合

液の付着量が930g/m²となるように含浸とマングル絞りを2回繰り返して付与した後、145℃熱風乾燥機中で乾燥し、熱プレスし、サーキュラー染色機にて120℃の熱水中で40分間リラックス処理をして厚み1.12mm、見掛密度0.58g/cm³の皮革様シートを得た。得られた皮革様シートの風合いは、充実感は優れていたが、柔軟性が実施例2で得られた皮革様シートと比較して明らかに不足するものであった。柔軟性は13.2(cm)、通気性は10.0(cm³/cm²/sec)、であった。

【0041】比較例7

不織布2にアニオン性アイオノマー型水性ポリウレタンエマルジョン(大日本インキ化学工業(株)製HW-311(固形分濃度45%:粘度380mPa・s))を使用する以外は実施例2と同様にして乾燥後の不織布重量と樹脂重量の重量比率が65/35となるようにウェットで配合液の付着量が490g/m²となるように含浸とマングル絞りを2回繰り返して付与した後、145℃熱風乾燥機中で乾燥し、熱プレスした。この樹脂含浸不織布を実施例2と同様にサーキュラー染色機にて120℃の熱水中で40分間リラックス処理をして厚み1.18mm、見掛密度0.35g/cm³の皮革様シートを得た。得られた皮革様シートの風合いは、充実感は実施例2と比べて不良であり、かつ、柔軟性においても実施例2の皮革様シートに比べ劣るものであった。柔軟性は12.5(cm)、通気性は13.0(cm³/cm²/sec)であった。

【0042】

【発明の効果】本発明方法により得られる皮革様シートとそれを仕上げたスエード調人工皮革および銀付き調人工皮革は、環境への負荷を減らして製造することができ、通気性に優れかつ適度な柔軟性と充実感を有する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F055 AA02 AA03 BA12 CA18 DA07
DA08 DA09 EA04 EA05 EA11
EA13 EA14 EA24 EA29 EA34
FA15 GA03 GA32 HA04
4L033 AA07 AA08 AB07 AC11 AC15
CA18 CA45 CA50 CA55
4L047 BA08 BA23 CA06 CC01 CC06
CC16

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.